

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110591

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

C30B 1/08

H01L 31/04

(21)Application number : 07-261427

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1995

(72)Inventor : KAMIOKA MASATSUGU

## (54) PRODUCTION OF PLATE-LIKE SILICON CRYSTAL AND SOLAR BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably producing a highly pure and highly precise plate-like material, especially a plate-like silicon crystal, at a low cost.

SOLUTION: This method for producing the plate-like silicon crystal comprises forming a high melting point powder layer on a support substrate, forming a silicon layer on the high melting point powder layer, further forming a surface-protecting layer on the silicon layer, melting the silicon layer in a zone-like shape, successively transferring the melted zone to wholly crystallize the silicon layer, and subsequently taking out the crystallized silicon layer from the high melting point powder layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110591

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/06	5 0 3		C 3 0 B 29/06	5 0 3
1/08			1/08	
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	H
				X

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-261427

(22) 出願日 平成7年(1995)10月9日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 上岡 正嗣

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

信越化学工業株式会社コーポレートリサ

ーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 板状シリコン結晶の製造方法及び太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 本発明により、高純度、高精度の板状材料、特に板状シリコン結晶を安定して、かつ低コストで得ることが出来る。従って、このような板状シリコン結晶から低コストの太陽電池を作製することが出来、太陽電池の普及に寄与できる。

【解決手段】 支持基板上に高融点粉末層を形成し、該高融点粉末層上にシリコン層を成膜し、更に該シリコン層上に表面保護層を成膜した後、該シリコン層をゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させてシリコン層を結晶化し、該シリコン結晶化層を高融点粉末層より取り出すことよりなることを特徴とする板状シリコン結晶の製造方法、及び上記板状シリコン結晶の製造方法により製造された板状シリコン結晶を用いて作製されることを特徴とする太陽電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持基板上に高融点粉末層を形成し、該高融点粉末層上にシリコン層を成膜し、更に該シリコン層上に表面保護層を成膜した後、該シリコン層をゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させてシリコン層を結晶化し、該シリコン結晶化層を高融点粉末層より取り出すことよりなることを特徴とする板状シリコン結晶の製造方法。

【請求項2】高融点粉末が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ の少なくとも1種からなり、その平均粒径が0.5mm以下であり、かつ表面保護層が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の少なくとも1種からなる請求項1に記載の板状シリコン結晶の製造方法。

【請求項3】シリコン層を成膜する際に、シリコン原料あるいは雰囲気ガス中またはその両方にn型あるいはp型の導電性を付与するための元素を含ませ、板状シリコン結晶の抵抗率を $0.1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ とする請求項1、2のいずれかに記載の板状シリコン結晶の製造方法。

【請求項4】シリコンの熔融帯を順次移行させてシリコン層を結晶化する際に、熔融帯の一端にシリコン単結晶を接することよりなる請求項1～3のいずれかに記載の板状シリコン結晶の製造方法。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の板状シリコン結晶の製造方法により製造された厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の板状シリコン結晶を用いて作製されることを特徴とする太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、板状材料、特に太陽電池用基板材料として有用な板状シリコン結晶の製造方法及び太陽電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来人類が利用しているエネルギー源は主として石炭、石油などの化石燃料であるが、これらは将来枯渇の恐れがあるほか、地球温暖化など環境問題を背景にして、太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽光発電、すなわち太陽電池による発電が注目されてきている。中でもシリコン半導体を用いる太陽電池はその有効な手段として、これまでも各国で材料とその製造方法について精力的な開発が進められている。しかし従来の商用電力の価格に比べて太陽電池発電システムによる電力コストが高いことが実用化の最大の障壁になっており、より一層低コストの太陽電池の開発が望まれている。

【0003】すなわちシリコンウエハを、引上法により製造したシリコン単結晶棒、あるいはキャスト法により製造したシリコン多結晶棒からスライスして得ようとする、シリコン棒の製造とスライスに多大なコストが必要となる上に、スライス工程ではシリコン棒の半分近くが切断ロスになってしまうため、実用化には程遠いコ

トとなっている。一方アモルファスシリコン利用では、材料コストは低いものの光電変換効率が低く、耐久性にも問題があり、電力用としての見通しが立っていない。このため太陽電池のコストの中に占める結晶基板のコストを低減するために、薄いリボン状ないしは板状のシリコンを製造する方法が研究提案されている。例えばスリット状の開口部を有する治具を用い毛細管現象でシリコン融液を上昇させ、その上端部で結晶化させて板状結晶を育成するEFG(Edge-defined Film fed Growth)法や、シリコン融液を同じくスリット状開口部から直接引き出し結晶化させるゴンベルツステパノフ法、あるいはこれらの変形として、シリコン融液を下方に引き出す方法、またはシリコン融液表面を過冷却状態に保って治具を用いなくて板状結晶を育成するデンドライト育成法、ないしはWeb法等の方法が該当する。

【0004】しかしながら、これらの方法はいずれの方法においても板状シリコンが成長する固液界面の温度を全域に渡って安定に保つことが困難であるため、厚さが一定の板状シリコンを連続して安定に育成することがきわめて困難であるという欠点を有する。また治具を用いる方法ではシリコン融液と治具材料との化学反応による治具表面層の変質と形状変化が生じること、治具材料からの汚染によってシリコンの純度が低下し、太陽電池を作製した際の光電変換効率に影響を与える。

【0005】一方、シリコン層をゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させて結晶化する方法は薄膜トランジスタ等の半導体デバイスの製造研究において広く知られている(例えばE.W.Maby, IEEE Electron Device Lett. EDL-2 (1981) 241頁)。該技術を用いて太陽電池用基板を製造する方法も試みられている。例えば、特開平6-342923号公報においては、支持基板上に粉末剥離層とシリコン粉末を敷き、該シリコン層の上部をゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させて結晶化し、板状シリコン結晶を取り出す方法が開示されているが、この方法ではシリコン粉末を熔融させるため未熔融部が出来易く、ゾーン状に熔融し難たい上、固液界面の形状が乱れ易い。このため熔融帯の移行速度が遅くなる上、結晶欠陥が極めて多くなるという欠点を有する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を鑑みなされたもので、板状材料、特に太陽電池用基板材料として有用な板状シリコン結晶を高品質、高精度かつ低コスト、高生産性で得ることを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、太陽電池用基板材料として有用な板状シリコン結晶の製造方法を提供するもので、これは、支持基板上に高融点粉末層を形成し、該高融点粉末層上にシリコン層を成膜し、更に該シリコン層上に表面保護層を成膜した後、該シリコン層を

ゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させてシリコン層を結晶化し、該シリコン結晶化層を高融点粉末層より取り出すことよりなることを特徴とする板状シリコン結晶の製造方法、及び上記板状シリコン結晶の製造方法により製造された厚さが10~500  $\mu\text{m}$  の板状シリコン結晶を用いて作製されることを特徴とする太陽電池を要旨とするものである。

【0008】本発明は前記の従来技術の欠点、問題点を克服し経済的に安定した品質の板状材料、特に板状シリコン材料の新しい製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明につき詳述する。以下、その実施態様の一例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の方法においては、まず支持基板上に高融点粉末を敷き高融点粉末層を形成する。この支持基板としてはその後のシリコン層の結晶化工程においてシリコンを溶融させるためにシリコンの融点より高融点を有する基板が好ましく、たとえば石英、カーボン材、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$  等が例示される。また高融点粉末は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$  のいずれか、あるいはこれらの混合物とされる。この粉末の平均粒径は0.5mmを超えると熔融帯の移動が円滑でなくなり、結晶化率が低下する問題があるので0.5mm以下とすることが必要で、好ましくは1~50  $\mu\text{m}$  である。支持基板上に高融点粉末を敷く方法としては、たとえば図1のように石英からなる漏斗型容器に粉末を入れ、支持基板を移行させて粉末を敷く方法、粉末を溶媒に混ぜスラリー状とし、これを支持基板に塗布し、加熱して溶媒を飛ばして乾燥し固める方法等が挙げられる。この高融点粉末層の厚さとしては50  $\mu\text{m}$  ~1mm、特に100~500  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0010】次に本発明では、上記のようにして形成された高融点粉末層の上にシリコン層および表面保護層を成膜するが、これはCVD、プラズマ溶射、真空蒸着、スパッタ成膜、イオンプレーティング等の薄膜形成技術を用いることが出来るが、成膜速度の点から常圧熱CVDによる成膜が好ましい。シリコン層の厚さは10  $\mu\text{m}$  未満では十分な太陽光吸収がなされなくなり、500  $\mu\text{m}$  を超えると発電効率が低下するので、10~500  $\mu\text{m}$  とすることが必要で、特に100~300  $\mu\text{m}$  が好ましい。またシリコン層を成膜の際にシリコン原料あるいはその雰囲気ガス中またはその両方にn型あるいはp型の導電性を付与するための元素を化合物の形で含有させ、その導電型や抵抗値を所望の値に制御できるが、結晶化後の板状シリコン結晶としての抵抗率が0.1~10  $\Omega\text{cm}$  となるよう調整することが必要である。抵抗率が0.1  $\Omega\text{cm}$  未満では太陽電池を作製し、これに太陽光を当てた際に発生する少数キャリアの寿命が短くなり光電変換効率が低下するという問題があり、10  $\Omega\text{cm}$  を超えると抵抗が高くなり過ぎて太陽電池の電圧が十分高くないという問題があるた

めである。n型の導電性を付与するための元素としてはB、Al、Ga等が例示され、化合物としては $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$  等が例示される。またp型の導電性を付与するための元素としてはP、Sb、As等が例示され、化合物としては $\text{PH}_3$ 、 $\text{SbH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$  等が例示される。

【0011】また、表面保護層は結晶化の際の加熱源あるいは雰囲気からの汚染を避け、結晶化をスムーズに行うためのものであって、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  またはその両者よりなるもので、その厚さは1~10  $\mu\text{m}$  がよく、特に2~5  $\mu\text{m}$  で成膜することが好ましい。

【0012】次に本発明では、上記のようにして成膜されたシリコン層をゾーン状に熔融し、この熔融帯を順次移行させて結晶化するのであるが、このための加熱方法としては例えば基板に近接して置かれた線状のカーボンヒータによる加熱、カーボンサセプタを用いた高周波加熱、ハロゲンランプ加熱、レーザー加熱、電気ビーム加熱等が挙げられる。この際シリコン層の一端に種結晶となるシリコン単結晶薄片を接し、この接触線を上記加熱装置で加熱して、シリコン単結晶とシリコン層とをゾーン状に熔融し、次いでこの熔融帯を順次シリコン層方向に移行させ、単結晶側より固化させることが結晶品質の点から好ましい。最後に結晶化された板状シリコン結晶を粉末層より取り出し、表面層をフッ酸-硝酸混合液等でエッチングし、過酸化水素水-アンモニア水混合液で洗浄して目的とする板状シリコン結晶を得る。

【0013】

【実施例】

実施例1

平均粒径2~20  $\mu\text{m}$  のシリカ粉末によりコロイド溶液を調整し、これを25mm角、1mm厚の $\text{SiC}$  基板に塗布し、200°Cで乾燥した。このときのシリカ粉末層の厚みは300  $\mu\text{m}$  であった。次に常圧CVD装置によりシリコン層を20  $\mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_2$  表面保護層を2  $\mu\text{m}$  成膜した。シリコン層成膜の際のガス組成は $\text{SiHCl}_3$  8容量%、 $\text{H}_2$  92容量%とし、この雰囲気中に $\text{B}_2\text{H}_6$  を添加し、成膜されたシリコン層が結晶化の後に、比抵抗が1  $\Omega\text{cm}$  前後になるようにした。

【0014】次に図2に示すような上部の線状カーボンヒータ23、下部の熱分解グラファイト(PG)・熱分解窒化硼素(PBN)セラミックヒータ24からなる装置によって結晶化を行った。チャンバー内は0.1Paの真空中で行った。この場合上部、下部ヒータ温度はそれぞれ2100°C、1300°Cとした。また上部ヒータと試料表面の間隔は1mm、試料の走査速度は1mm/秒とした。結晶化後、シリカ粉末層よりシリコン層を取り出し、フッ酸水溶液に漬けて $\text{SiO}_2$  表面保護層、シリコン層裏面に付着したシリカ粉末を除去した。最後にシリコン層を80°Cの過酸化水素水-アンモニア水混合液で洗浄し、厚さ210  $\mu\text{m}$  で10mm角の板状シリコン結晶として得た。

【0015】実施例2

実施例1と同様な方法でSiC基板上にシリカ粉末層、シリコン層、および表面保護層を形成した後、図3に示すようにこのシリコン層21の一端に種結晶となる線状の単結晶シリコン31を接し、この接触線を線状カーボンヒータ23により加熱して、シリコン単結晶31とシリコン層21とを線状に熔融し、この熔融帯を順次移行させて結晶化した。結晶化条件は実施例1と同じに行った。結晶化後、実施例1と同様な方法でシリコン層の取り出し、エッチング、洗浄を行い、厚さ210 $\mu$ mで10mm角の板状シリコン結晶を得た。

#### 【0016】実施例3

実施例1、2で得られた板状シリコン結晶を熱拡散炉を用いてリンを拡散させてp-n接合が形成した後、熱酸化により酸化膜を形成した。このときの接合深さは0.15 $\mu$ m、不純物の表面濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ であり、酸化膜厚は10nmであった。次に裏面の酸化膜、拡散層を除去した後、板状シリコン結晶の表面には、銀粉末、ガラスフリット、セルロース系有機バインダー、有機溶媒を配合成分とする銀ペーストを、板状シリコン結晶の裏面には、銀粉末、アルミ粉末、ガラスフリット、セルロース系有機バインダー、有機溶媒を配合成分とする銀-アルミペーストを電極材料とし、スクリーン印刷法を用いてそれぞれの電極パターンを描いた後、600°Cで焼成した。その後、常圧CVDにより酸化チタンを55nm堆積させて反射防止膜層を形成し、図4に示す構造の太陽電池を作製した。この太陽電池をAM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、28°Cの条件で光電変換効率を測定したところ実施例1の板状シリコン結晶を用いた場合は12.0%を、実施例2の板状シリコン結晶を用いた場合は14.5%を得た。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明の方法により、高純度、高精度の\*

\*板状材料、特に板状シリコン結晶を安定して、かつ低コストで得ることが出来る。従って、このような板状シリコン結晶から低コストの太陽電池を作製することが出来る。太陽電池の普及に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高融点粉末層形成方法の一例の断面図である。

【図2】本発明のシリコン層をゾーン状に熔融する装置の概略図である。

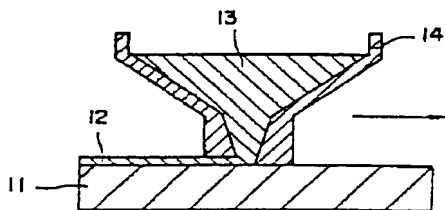
10 【図3】種結晶となる単結晶シリコン薄片をシリコン層に接し、ゾーン状に熔融する方法の説明図である。

【図4】本発明の板状シリコン結晶を用いて作製した太陽電池の説明用断面図である。

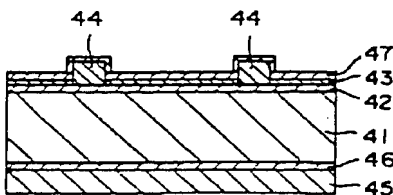
【符号の説明】

- 11…支持基板
- 12…高融点粉末層
- 13…高融点粉末
- 14…石英容器
- 21…シリコン層
- 22…表面保護層
- 23…線状カーボンヒータ
- 24…セラミックヒータ
- 25…チャンバー
- 31…シリコン単結晶
- 41…板状シリコン結晶
- 42…n<sup>+</sup>層
- 43…酸化膜
- 44…表面電極
- 45…裏面電極
- 46…p<sup>+</sup>層
- 47…反射防止膜

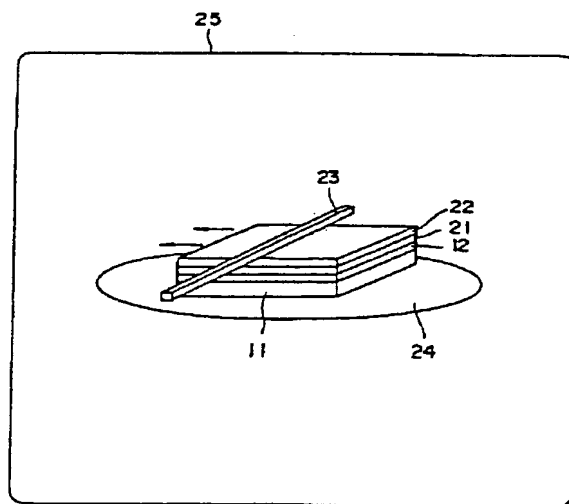
【図1】



【図4】



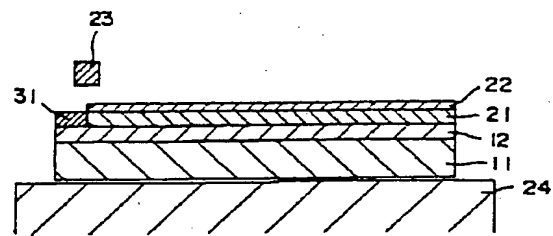
【図2】



(5)

特開平9-110591

【図3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**